

⑫ 公開特許公報(A) 平1-219718

⑤ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)9月1日

G 02 F 1/133
C 08 G 69/323 1 7
N S T8806-2H
7224-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑤ 発明の名称 液晶表示素子

② 特 願 昭63-44835

② 出 願 昭63(1988)2月26日

⑦ 発 明 者 南 沢 寛 千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内
 ⑦ 発 明 者 森 永 喬 千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内
 ⑦ 発 明 者 福 島 利 明 千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内
 ⑦ 発 明 者 野 村 好 弘 千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内
 ⑦ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
 ⑦ 代 理 人 弁理士 若 林 邦 彦
 最終頁に続く

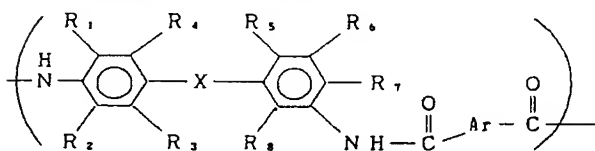
明 細 書

1. 発明の名称

液晶表示素子

2. 特許請求の範囲

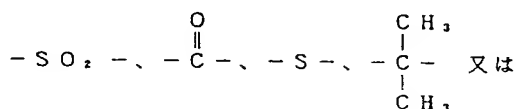
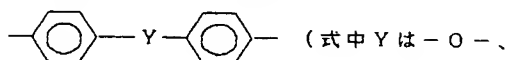
1. 配向制御膜が一般式(Ⅰ):



—O—、—S—、—C(=O)—、—SO₂—、—S(=O)—、
 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{H} \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ 又は $\begin{array}{c} R_9 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ R_{10} \end{array}$

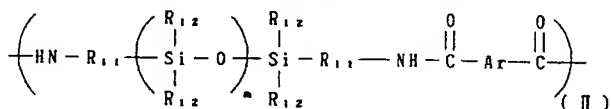
(式中R₉及びR₁₀はそれぞれ独立して水素、低級アルキル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基又はフェニル基を表す)を表し、Arは

p-フェニレン基、m-フェニレン基、ジフェニレン基、ナフチレン基又は



—CH₂—を表す。)で表される繰り返し単位を有する芳香族ポリアミド重合体を含有してなる液晶表示素子。

2. 芳香族ポリアミド重合体が一般式(Ⅱ):



(式中R₁₁は二価の炭化水素基を表し、R₁₂はそれぞれ独立に一価の炭化水素基を表し、Arは一般式(Ⅰ)と同じ意味を表し、mは1以上の整数を表す)で表される繰り返し単位を、芳香族ポリアミド中の全ジアミン残基に対して0.2~40モル%有する芳香族ポリアミド重合体である請求項1

記載の液晶表示素子。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、特定の配向制御膜を含有してなる液晶表示素子に関する。

(従来技術)

従来、液晶の電気光学的な特性を利用した液晶表示素子としては、誘電異方性を持つネマチック液晶を使用し、電場をかけて動的散乱効果を利用したDS型液晶表示素子が使用されていた。しかし、最近では、より作動電圧が低く、表示機能向上が容易なツイストネマチック(TN)液晶表示素子に置換されて来ている。このTN液晶表示素子においては、表面に透明導電膜を有するガラス板が用いられ、その上層には、作動原理上、液晶分子を平行に均一に配向させるための層(配向制御膜)が必要である。

配向制御膜としては、基板に二酸化ケイ素等の無機化合物からなる薄膜を斜方蒸着する方法、基板に界面活性剤あるいは有機高分子の膜を形成し

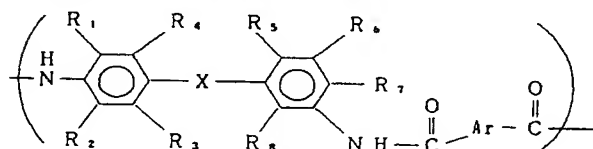
た後、これをラビング処理(綿布、ナイロン植毛4、ポリエステル植毛布等で一定の方向にこする)する方法等が知られている。

(発明が解決しようとする課題)

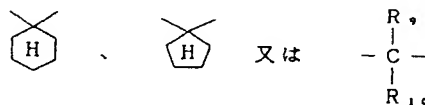
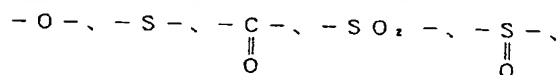
しかしながら、上記した、二酸化ケイ素等を斜方蒸着する方法は、信頼性に優れた液晶表示素子を得られるものの、パッチ処理が必要となり、設備、時間的に製造コストが高くなり、製品としては現実的ではない。更に、この方法では、最近の傾向である大型化、カラー化に適さない。また、特開昭51-65960号公報に記載されているポリイミド樹脂を使用した配向制御膜は、溶剤に不溶で、高い耐熱性を有し、信頼性に優れた液晶表示素子を得られるものの、樹脂そのものが黄褐色のために表示品質が落ちる。また、イミド環の開環縮合を完了させるために300℃以上で30分以上の熱処理を伴うので、カラーフィルターを内蔵している場合には、変色が起こり、用途が限定されるばかりでなく、透明導電膜の抵抗値も上げてしまい、駆動特性にも影響を及ぼす。

(課題を解決するための手段)

本発明は、配向制御膜が一般式(I)：



(式中R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇及びR₈はそれぞれ独立に水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンを表し、Xは

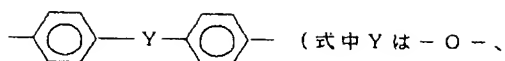


(式中R₉及びR₁₀はそれぞれ独立して水素、低級アルキル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基又はフェニル基を表す)を表し、Arはp-フェニレン基、m-フェニレン基、ジフェニレン基、ナフチレン基又は

特開昭58-37621号公報には、配向制御膜として芳香族ポリエーテルアミド樹脂を用いる液晶表示素子が示されているが、この方式は作業性に優れ、熱処理温度も200℃以下と低いために、前記したカラーフィルター上にも使用可能であるとともに、透明導電膜の抵抗値の変化も防ぐことが可能である。さらに、透明性が良好なことから、液晶表示素子のコントラストの向上に優れている。

しかし、この方式は初期の信頼性は良好なものの、使用している樹脂のガラス転移温度が低いことにより、長期間の熱処理ラストを行うことにより、配向制御能力が低下し、配向乱れが生じるといふ欠点があり、より高度な信頼性、特に熱に対する信頼性が要求される分野では、使用が不可能である。

従って、本発明は前記のような問題点を解決し、より高度な信頼性テストに耐えうる液晶表示素子を提供することを目的としてなされたものである。



-C(CH₃)₂-を表す)を表す。)で表される繰り返
し単位を有する芳香族ポリアミド重合体を含有し
てなる液晶表示素子に関する。

本発明における芳香族ポリアミド重合体は液晶
及び水に不溶性であり、この重合体を特定の溶剤
に溶解し、これを酸化インジウム等の透明導電膜
を有する基板に塗布し、100～250℃で加熱
乾燥した後、ラビングして配向制御膜を得る。こ
のようにして作成した2枚の基板の配向制御膜を
対向させて平行に配置し、その間に液晶を封入さ
せることにより、十分な特性を有する液晶表示素
子を完成することができる。

本発明の液晶表示素子は、一般に液晶の配向性
が良好で、膜の屈折率が高いことより透明導電膜
のパターンが無点灯時でも見える(ネサ見え)現

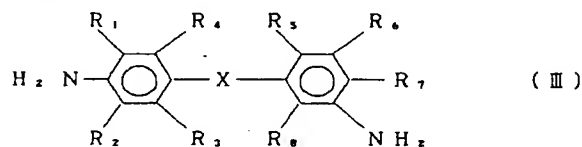
象が低く、また、膜自体の着色もほとんどないこ
とから、コントラストの良好な明るい素子を完成
することができる。

本発明においては、基板に特定の芳香族ポリア
ミド重合体を塗布した後、単に溶剤を蒸発乾燥さ
せ、ラビング処理を行えばよいので、斜方蒸着法
等に比べ短時間で配向制御膜が得られる。例えば
形成する膜厚は100～30000Å、好ましく
は200～2000Å程度で、非常に薄膜のため
に溶剤の沸点以下でも充分乾燥可能で、100～
200℃で5～30分程度で成膜可能であり、ポ
リアミド膜を形成する方法に比べ、低温、短時間
でよい。

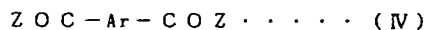
前記基板としては、ガラス板、ポリエーテルス
ルホン、ポリスルホン、ポリエチレンテレフタレ
ート等からなるフィルム上に酸化インジウム及び
酸化錫からなる合金等を蒸着し、透明導電膜を形
成したものをを用いることができる。

本発明において用いられる芳香族ポリアミド重
合体は、例えば次のようにして製造される。

一般式(Ⅲ)



〔式中 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇
及び R₈ はそれぞれ前記した一般式(Ⅰ)と同じ
ものを表す〕で表される芳香族ジアミン及び一般
式(Ⅳ)：



〔式中 Ar は前記した一般式(Ⅰ)と同じものを表
し、Z はハロゲンを表す〕で表される芳香族ジカ
ルボン酸ハライドを公知の方法、例えば溶液重合
法や特開昭52-23198号公報に示されている
方法によって反応させて得られる。

一般式(Ⅲ)で表される芳香族ジアミンとして
は、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、1,
1'-ジアミノジフェニルエタン、3,4'-ジア
ミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジ
フェニルスルホン、2,2-(3,4'-ジアミ

ノジフェニル)プロパン、3,4'-ジアミノジ
フェニルスルフィド、3,4'-ジアミノベンズ
アニリド、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、
1,1-(3,4'-ジアミノジフェニル)シク
ロヘキサン、1,1-(3,4'-ジアミノジフ
ェニル)シクロペンタン、3,4'-ジアミノジ
フェニルジフルオロメタン、2,2-(3,4'
-ジアミノジフェニル)ヘキサフルオロプロ
パン、2,5,2',5'-テトラメチル-3,4'-
ジアミノジフェニルメタン、2,5,2',5'
-テトラメチル-3,4'-ジアミノジフェニル
エーテル、2,5,2',5'-テトラメチル-
3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、2,5,
2',5'-テトラメチル-3,4'-ジアミノ
ジフェニルスルフィド、2,5,2',5'-テ
トラメチル-3,4'-ジアミノベンズアニリド、
2,5,2',5'-テトラメチル-3,4'-
ジアミノベンゾフェノン、2,2'-ジクロロ
-3,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2'
-ジクロロ-3,4'-ジアミノジフェニルエー

テル、2, 2'-ジブプロモ-3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2'-ジフルオロ-3, 4'-ジアミノベンゾフェノン等がある。これらのうちでは、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルエタン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノベンゾフェノンが代表的である。必要に応じて上記のジアミンの混合物を用いることもできる。

本発明に用いられる一般式(Ⅳ)で表される芳香族ジカルボン酸ジハライドとしては、例えば、テレフタル酸ジクロリド、テレフタル酸ジブロミド、イソフタル酸ジクロリド、イソフタル酸ジブロミド、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸ジクロリド、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸ジブロミド、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸ジクロリド、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸ジブロミド、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸ジクロリド、4,

4'-ジフェニルジカルボン酸ブロミド、1, 5-ナフタリンジカルボン酸ジクロリド、或いは1, 5-ナフタリンジカルボン酸ジブロミド等があり、必要に応じて2種以上が用いられる。

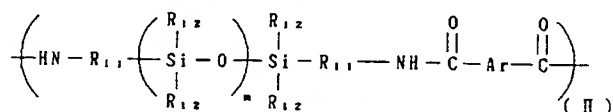
前記芳香族ジアミンと芳香族ジカルボン酸ジハライドの配向割合は前者1当量に対し、後者0.9~1.2当量の範囲に設定されるのが好ましい。上記範囲を外れると、高分子量のものが得られにくく、樹脂状を呈さないオリゴマー程度のものしか得られなくなる傾向にある。前者の芳香族ジアミン1当量に対して後者の芳香族ジカルボン酸ジハライドが0.97~1.03当量の範囲であるのがより好ましい。等当量の場合には、目的芳香族ポリアミド重合体の分子量が最大のものが得られるので特に好ましい。

前記芳香族ジアミンの一部を他の公知の芳香族ジアミンで85モル%まで置き換えることができる。その量は耐溶剤性、着色性の点からは、好ましくは50モル%、特に好ましくは30モル%(芳香族ジアミン量を基準とする)を上限とすべ

きである。他の芳香族ジアミンとしては、例えばm-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2-(4, 4'-ジアミノジフェニル)プロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、1, 5-ジアミノナフタリン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、m-トルエンジアミン、p-トルエンジアミン、3, 4'-ジアミノベンズアニリド、1, 4-ジアミノナフタリン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニル、ベンチジン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニル-N-メチルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニル-N-フェニルアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルジエチルシラン、4, 4'-ジアミノジフェニルシラン、2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン等があり、これらの少なくとも1種類が用いられる。

また、公知の脂肪族ジアミン、例えば、ピペラジン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、4, 4'-ジメチルヘプタメチレンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、2, 1, 1-ジアミノドデカン、1, 1, 2-ジアミノオクタデカン等を上記芳香族ジアミンと併用することもできる。

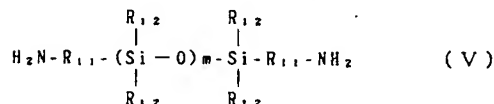
また、基板との接着性を向上するために、芳香族ポリアミド重合体が一般式(Ⅱ)：



(式中R₁₁は二価の炭化水素基を表し、R₁₂はそれぞれ独立に一価の炭化水素基を表し、Arは一般式(Ⅰ)と同じ意味を表し、mは1以上の整数を表す)で表される繰り返し単位を、芳香族ポリア

ミド中の全ジアミン残基に対して0.2～40モル%有することが好ましい。これは、ジアミノシロキサンをジアミンの総量に対して0.2～40モル%の範囲で用いることにより行うことができる。

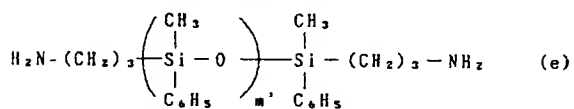
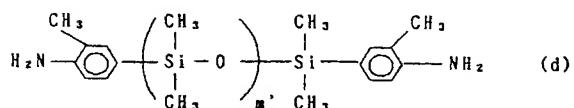
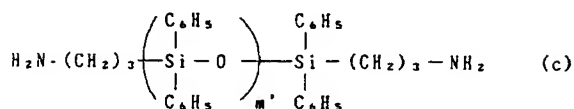
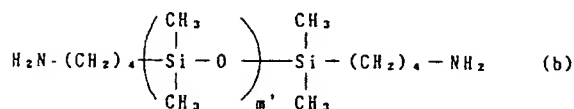
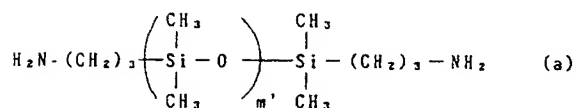
ジアミノシロキサンは、一般式(V)：



〔式中 R_{11} 、 R_{12} 及び m は前記した一般式(II)と同じ意味を表す〕で表される化合物である。

R_{11} は、好ましくは炭素原子数1～5のアルキレン基、フェニレン基、アルキル置換フェニレン基であり、 R_{12} は好ましくは炭素原子数1～5のアルキル基若しくはアルコキシ基、フェニル基又はアルキル置換フェニル基である。一般式(II)中、 m は100以下が好ましい。 m が大きすぎると、得られる重合体中のアミド結合が低下し、耐熱性が低下しやすくなる。

一般式(V)の化合物としては、例えば、



等の化合物が挙げられる。ただし、上記式中 m' は1～100の範囲の数である。ジアミノシロキサンのうち上記式(a)中、 m' が1のもの、平均20のものと平均50のものは、各々、LP

ー7100、X-22-161A及びX-22-161C(いずれも信越化学工業株式会社名)として市販されている。これらのジアミノシロキサンを1種又は2種以上用いることができる。

前述の各種ジアミンを併用する場合、全ジアミン成分と芳香族ジカルボン酸ジハライドとの配合割合は前述と全く同じ基準で設定することができる。

本発明において、反応に際しては既に公知のアミンと酸との反応に用いられる方法をそのまま採用することができ、諸条件等についても、特に限定されるものではない。例えば界面重縮合法、溶液重縮合法、熔融重縮合法等によって達成することができる。

界面重縮合反応に際しては後述の公知の水溶性中和剤が用いられる。また、溶液重縮合法の場合には、トリエチルアミン、ピリジン、トリブチルアミン、酸化プロピレン等の公知の中和剤が使用される。

界面重縮合法及び溶液重縮合法においては反応溶

媒が用いられるが、この溶媒としては、芳香族ジアミン又は芳香族ジカルボン酸ジハライドのうち、少なくともいずれか一方を、なるべくは両方を溶解しうるものでなければならない。界面重縮合法において使用する特に有効な反応溶媒の代表例としては、シクロヘキサノンがある。その他に使用しうる溶媒を幾つか例示すると、塩化メチレン、トリクレン、パークレン、二塩化エタン、ニトロベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素、ジイソブチルケトン、アセトフェノン、p-メチルアセトフェノン等がある。

溶液重縮合法において使用する反応溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルメトキシアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチレンスルホン、ジメチルテトラメチレンスルホン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン等が

好ましい。

反応溶媒は溶解操作を容易にする等、必要に応じて2種以上混合して用いることもできる。また、可及的に高分子量のものを得る場合には、芳香族ジカルボン酸ジハライドを溶解する溶媒はより高度に脱水したものを用いるとよい。特に、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の極性溶媒を用いて溶液重合する場合、助溶剤として、2～10重量%の塩化リチウム、塩化カルシウム、ロダンカルシウム等を加えて合成すると、著しく溶解性が増し、好都合である。

本発明の芳香族ポリエーテルアミド重合体は、N-メチルピロリドン0.2重量%溶液として30℃での還元粘度が0.3～2.0 dl/gであるものが好ましい。この還元粘度が小さすぎると、耐溶剤性が低下し、大きすぎると、極性溶剤への溶解が低下しやすくなる。

配向制御膜用の溶剤としては、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセト

アミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン及びシクロヘキサノン等の単独又はこれらの混合溶剤、更に、前記芳香族ポリアミド重合体を溶解可能な範囲で混合したものを用いることができる。例えば、上記溶剤を単独で用いるよりも、セロソルブ類、トルエン及びキシレン等を適量混合した混合溶剤の方が良好な膜を得る場合があり、上記以外でも芳香族ポリアミド重合体を溶解可能なものであれば特に限定されない。

なお、本発明においては、成膜性等の改良のために、他の重合体を共有させてもよい。また、基板との密着性を強めるために、市販のカップリング剤、例えば、シラン系、チタネート系等を使用してもよい。

(実施例)

次に、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらによりなんら制限されるものではない。

なお、液晶表示素子の配向性の評価には、ギャップが10 μmのTNセル(85°ツイスト)を使用し、偏光顕微鏡による目視判定(倍率50倍)

を行った。また、配向膜材のT_g(ガラス移転温度)の測定には、動的粘弾性スペクトル(岩本製作所製VES-F型、測定周波数10 Hz)を用いた。

実施例 1

3, 4'-ジアミノジフェニルメタン95重量%と1, 3-ビス(アミノプロピル)テトラメチレンジシロキサン5重量%からなるジアミン混合物の15重量%N-メチルピロリドン溶液とテレフタル酸ジクロリドを酸クロリド成分とジアミン成分が等モルになるような割合で酸化プロピレンの存在下に混合して酸クロリドとジアミンを反応させ、得られた芳香族ポリアミド重合体を単離した。これを再びN-メチルピロリドンに溶解し、これをメタノール中に投入して芳香族ポリアミド重合体を単離する精製法を3回行った。この重合体の還元粘度(η_{sp}/c)(N-メチルピロリドン0.2重量%溶液、30℃で測定、以下同様)は0.7 dl/gであった。また、この重合体のT_gは255℃であった。この重合体3 gをN-メチル

ピロリドンとブチルセロソルブアセテートの6:4混合物97 gに溶解し、3重量%ワニスを作成した。

こうして得た重合体ワニスを十分に洗浄した透明導電膜を有するガラス板上にスピナーを用いて2500 rpmで均一に塗布した後、180℃で30分間乾燥して溶剤を蒸発させ、膜厚800 Åの配向制御膜を形成した。この膜をフェルトで一定方向にラビングし、配向制御膜を有するガラス基板を作製した。この基板を用いて液晶セルを作製(封入液晶はメルク社製ZLI-1132を使用)し、これをそのまま120℃で所定時間熱処理した後、配向特性を偏光顕微鏡により目視観察したところ、第1表のように良好な配向特性が得られた。

第1表 素子評価結果

		120℃熱処理時間(hr)				
		0	5	10	20	50
配向性	エッジドメイン	○	○	○	○	○
	マイクロドメイン	○	○	○	○	○

注) 偏光顕微鏡($\times 50$)でエッジドメイン、マイクロドメインの発生の有無を評価した。

○: ドメインの発生なし

×: ドメインの発生あり

実施例2

3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル95重量%と1, 3-ビス(アミノプロピル)テトラメチレンジシロキサン5重量%からなるジアミン混合物の15重量% N-メチルピロリドン溶液とテレフタル酸ジクロリドを酸クロリド成分とジアミン成分が等モルになるような割合で酸化プロピレンの存在下に混合して酸クロリドとジアミンを反応させ、得られた芳香族ポリアミド重合体を単離した。これを再びN-メチルピロリドンに溶解し、これをメタノール中に投入して芳香族ポリアミド重合体を単離する精製法を3回行った。この重合体の還元粘度(η_{sp}/c)は0.9 dl/gであった。また、この重合体のT_gは257℃であった。この重合体3gをN-メチルピロリドンとブチルセロソルブアセテートの6:4混合物97gに溶解

○: ドメインの発生なし

×: ドメインの発生あり

実施例3

3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン95重量%と1, 3-ビス(アミノプロピル)テトラメチレンジシロキサン5重量%からなるジアミン混合物の15重量% N-メチルピロリドン溶液とテレフタル酸ジクロリド70重量%とイソフタル酸ジクロリド30重量%からなる酸クロリド混合物を酸クロリド成分とジアミン成分が等モルになるような割合で酸化プロピレンの存在下に混合して酸クロリドとジアミンを反応させ、得られた芳香族ポリアミド重合体を単離した。これを再びN-メチルピロリドンに溶解し、これをメタノール中に投入して芳香族ポリアミド重合体を単離する精製法を3回行った。この重合体の還元粘度(η_{sp}/c)は0.6 dl/gであった。また、この重合体のT_gは250℃であった。この重合体3gをN-メチルピロリドンとブチルセロソルブアセテートの6:4混合物97gに溶解し、3重量%ワニ

し、3重量%ワニスを作成した。

こうして得た重合体ワニスを十分に洗浄した透明導電膜を有するガラス板上にスピナーを用いて2500rpmで均一に塗布した後、180℃で30分間乾燥して溶剤を蒸発させ、膜厚900Åの配向制御膜を形成した。この膜をフェルトで一定方向にラビングし、配向制御膜を有するガラス基板を作製した。この基板を用いて液晶セルを作製(封入液晶はメルク社製ZLI-1132を使用)し、これをそのまま120℃で所定時間熱処理した後、配向特性を偏光顕微鏡により目視観察したところ、第2表のように良好な配向特性を示した。

第2表 素子評価結果

		120℃熱処理時間(hr)				
		0	5	10	20	50
配向性	エッジドメイン	○	○	○	○	○
	マイクロドメイン	○	○	○	○	○

注) 偏光顕微鏡($\times 50$)でエッジドメイン、マイクロドメインの発生の有無を評価した。

スを作成した。

こうして得た重合体ワニスを十分に洗浄した透明導電膜を有するガラス板上にスピナーを用いて2500rpmで均一に塗布した後、180℃で30分間乾燥して溶剤を蒸発させ、膜厚750Åの配向制御膜を形成した。この膜をフェルトで一定方向にラビングし、配向制御膜を有するガラス基板を作製した。この基板を用いて液晶セルを作製(封入液晶はメルク社製ZLI-1132を使用)し、これをそのまま120℃で所定時間熱処理した後、配向特性を偏光顕微鏡により目視観察したところ、第3表のように良好な配向特性を示した。

第3表 素子評価結果

		120℃熱処理時間(hr)				
		0	5	10	20	50
配向性	エッジドメイン	○	○	○	○	○
	マイクロドメイン	○	○	○	○	○

注) 偏光顕微鏡($\times 50$)でエッジドメイン、

マイクロドメインの発生の有無を評価した。

○：ドメインの発生なし

×：ドメインの発生あり

実施例 4

3, 4'-ジアミノベンゾフェノン 80 重量% とビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン 15 重量% と 1, 3-ビス(アミノプロピル)テトラメチレンジシロキサン 5 重量% からなるジアミン混合物の 15 重量% N-メチルピロリドン溶液とテレフタル酸ジクロリド 60 重量% とイソフタル酸ジクロリド 40 重量% からなる酸クロリド混合物を酸クロリド成分とジアミン成分が等モルになるような割合で酸化プロピレンの存在下に混合して酸クロリドとジアミンを反応させ、得られた芳香族ポリアミド重合体を単離した。これを再び N-メチルピロリドンに溶解し、これをメタノール中に投入して芳香族ポリアミド重合体を単離する精製法を 3 回行った。この重合体の還元粘度 (η_{sp}/c) は 0.7 dl/g であった。また、この重合体の T_g は 250℃ であった。この重合

体 3 g を N-メチルピロリドンとブチルセロソルブアセテートの 6 : 4 混合物 97 g に溶解し、3 重量% ワニスを作製した。

こうして得た重合体ワニスを十分に洗浄した透明導電膜を有するガラス板上にスピンナーを用いて 2500 rpm で均一に塗布した後、180℃ で 30 分間乾燥して溶剤を蒸発させ、膜厚 800 Å の配向制御膜を形成した。この膜をフェルトで一定方向にラビングし、配向制御膜を有するガラス基板を作製した。この基板を用いて液晶セルを作製(封入液晶はメルク社製 ZLI-1132 を使用)し、これをそのまま 120℃ で所定時間熱処理した後、配向特性を偏光顕微鏡により目視観察したところ、第 4 表のように良好な配向特性を示した。

第 4 表 素子評価結果

		120℃ 熱処理時間 (hr)				
		0	5	10	20	50
配向性	エッジドメイン	○	○	○	○	○
	マイクロドメイン	○	○	○	○	○

注) 偏光顕微鏡 (×50) でエッジドメイン、マイクロドメインの発生の有無を評価した。

○：ドメインの発生なし

×：ドメインの発生あり

比較例

2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン 95 重量% と 1, 3-ビス(アミノプロピル)テトラメチレンジシロキサン 5 重量% からなるジアミン混合物の 15 重量% N-メチルピロリドン溶液とテレフタル酸ジクロリドを酸クロリド成分とジアミン成分が等モルになるような割合で酸化プロピレンの存在下に混合して酸クロリドとジアミンを反応させ、得られた芳香族ポリアミド重合体を単離した。これを再び N-メチルピロリドンに溶解し、これをメタノール中に投入して芳香族ポリアミド重合体を単離する精製法を 3 回行った。この重合体の還元粘度 (η_{sp}/c) は 0.8 dl/g であった。また、この重合体の T_g は 215℃ であった。この重合体 3 g を N-メチルピロリドンとブチルセロソルブア

セテートの 6 : 4 混合物 97 g に溶解し、3 重量% ワニスを作製した。

こうして得た重合体ワニスを十分に洗浄した透明導電膜を有するガラス板上にスピンナーを用いて 2500 rpm で均一に塗布した後、180℃ で 30 分間乾燥して溶剤を蒸発させ、膜厚 800 Å の配向制御膜を形成した。この膜をフェルトで一定方向にラビングし、配向制御膜を有するガラス基板を作製した。この基板を用いて液晶セルを作製(封入液晶はメルク社製 ZLI-1132 を使用)し、これをそのまま 120℃ で所定時間熱処理した後、配向特性を偏光顕微鏡により目視観察したところ、第 5 表のように熱処理に伴って配向不良部分(ドメイン発生)が表れた。

第 5 表 素子評価結果

		120℃ 熱処理時間 (hr)				
		0	5	10	20	50
配向性	エッジドメイン	○	×	×	×	×
	マイクロドメイン	○	×	×	×	×

注) 偏光顕微鏡 (× 5 0) でエッジドメイン、
マイクロドメインの発生の有無を評価した。

○ : ドメインの発生なし

× : ドメインの発生あり

(発 明 の 効 果)

本発明になる液晶表示素子は、熱的な信頼性の
向上した、高温にさらされる場所での使用等に耐
えられる液晶表示素子である。

なお、本発明の素子は、ゲストホスト型の液晶
を配してカラー表示も可能であるし、駆動装置と
して T F T を用いたものでもよい。

また、強誘電液晶用としても優れた特性を示す。

代理人 弁理士 若 林 邦 彦



第 1 頁の続き

⑦発 明 者 花 房 和 人 千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五
井工場内